

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—14556

⑮ Int. Cl.³
C 08 L 83/04
87/00

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J
6911—4 J

⑯ 公開 昭和56年(1981)2月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 熱硬化性樹脂組成物の硬化方法

⑰ 特 願 昭54—88313

⑱ 出 願 昭54(1979)7月13日

⑲ 発 明 者 沼田俊一

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 芝田信雄

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発 明 者 金城徳幸

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

㉒ 発 明 者 奈良原俊和

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

㉓ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 中本宏

明 細 書

1. 発明の名称 熱硬化性樹脂組成物の硬化方法

2. 特許請求の範囲

(1) 硬化後ゴム状になる熱硬化性シリコン樹脂組成物及び該熱硬化性シリコン樹脂組成物と相溶しない熱硬化性樹脂組成物よりなる樹脂組成物を硬化するに当り、該熱硬化性樹脂組成物のゲル化を抑制した状態で攪拌下に該熱硬化性シリコン樹脂組成物を分散粒子状としてゲル化し、その後に該熱硬化性樹脂組成物を硬化することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物の硬化方法。

(2) 熱硬化性シリコン樹脂組成物のゲル化を行なった後に熱硬化性樹脂組成物の硬化剤及び(又は)硬化促進剤を添加して熱硬化性樹脂組成物を硬化する特許請求の範囲第(1)項記載の熱硬化性樹脂組成物の硬化方法。

(3) 熱硬化性シリコン樹脂組成物と熱硬化性樹脂組成物の配合割合が前者約45重量%未満、後者約55重量%以上である特許請求の

(1)

範囲第(1)項又は第(2)項記載の熱硬化性樹脂組成物の硬化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱硬化性樹脂組成物の硬化方法に関し、詳しくは、シリコン樹脂分散系熱硬化性樹脂組成物の硬化前の作業性及び硬化後の耐熱衝撃性を大巾に改善しうる熱硬化性樹脂組成物の硬化方法に関する。

注型レジン及び成形材料において、耐熱性及び耐衝撃性を両立させることは重要であるが、両特性には相反する点があり、その両立は困難である。この両特性を満了するものとして海鳥型の熱硬化性樹脂組成物が知られており、その例としてエポキシ樹脂(海)-末端カルボン酸基を有するブタジエン-アクリロニトリルゴム(鳥)系等がある。これらは、熱変形温度を殆んど低下させずに可撓化できる特徴を有しているが、高熱で長時間使用した場合にゴム粒子の劣化が著しく、耐熱衝撃性が著しく低下する。

又、このような欠点を補うものとして、液状

(2)

シリコーン樹脂、エポキシ樹脂及び分散安定剤からなる熱硬化性樹脂組成物が提案されている。この系は、前記したエポキシ樹脂-ブタジエン-アクリロニトリルゴム系のものが初期には相溶し、マトリックスの粘度がかなり高くなつてからゴム粒子が分離してくるのに比べて、シリコーン樹脂とエポキシ樹脂とが殆んど相溶しないため、初めから分散系になつてゐる点が異なり、又、このことが問題点でもある。すなわち、分散した液状シリコーン樹脂の粒子は硬化時に再び凝集して硬化するまでに粒子が粗大化し、かつマトリックス（海）と該粒子（島）との比重の差により分散は不均一になる。これは分散安定剤の添加によりかなり改善できるが、マトリックスの硬化が遅くなると同様の問題が起るため、その用途は狭い範囲に限定される。又、液状シリコーン樹脂-エポキシ樹脂系は、混合によりクリーム状になり、極めて高い播散性を示し、作業性が極めて悪いという欠点がある。

本発明はこのような現状に鑑みてなされたも

(3)

型の島に相当する）とかるシリコーン樹脂組成物の硬化速度に比べて十分に遅い状態で、あるいは又、マトリックスの一部を硬化しない組成で使用して、すなわち硬化を抑制した状態で攪拌しながら分散粒子のみを硬化させると、分散粒子がゲル化する付近から粘度が急激に低下して播散性が殆んどなくなること及び攪拌しながら分散粒子のみをゲル化させると、粒子径が非常に小さくなり、その後攪拌せずにマトリックスを硬化する場合に浮上速度が遅く、均一に分散したまま硬化することを見出して本発明を完成するに至つたものである。

本発明において、マトリックスとなる熱硬化性樹脂組成物の樹脂成分は、併用する熱硬化性シリコーン樹脂と非相溶性のものを選択して使用する。このような樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ-イソシアネート樹脂、マレイミド樹脂、マレイミド-エポキシ樹脂、シアン酸エステル樹脂、シアン酸エステル-エポキシ樹脂、シアン

(5)

のであり、その目的は、上記した硬化前の作業性を改善しかつ硬化中に起る粒子の粗大化及び不均一分散を防止しうる熱硬化性樹脂組成物の硬化方法を提供することである。

本発明につき概説すれば、本発明の熱硬化性樹脂組成物の硬化方法は、硬化後ゴム状になる熱硬化性シリコーン樹脂組成物及び該熱硬化性シリコーン樹脂組成物と相溶しない熱硬化性樹脂組成物よりなる樹脂組成物を硬化するに当り、該熱硬化性樹脂組成物のゲル化を抑制した状態で攪拌下に該熱硬化性シリコーン樹脂組成物を分散粒子状としてゲル化し、その後該熱硬化性樹脂組成物を硬化することを特徴とするものである。

本発明者等は、液状シリコーン樹脂組成物及び液状熱硬化性樹脂組成物よりなる樹脂組成物の前記した欠点（分散不均一及び作業性不良）の改善策につき種々検討を重ねた結果、(4)マトリックス（海島型の海に相当する）である熱硬化性樹脂組成物の硬化速度を、分散粒子（海島

(4)

酸エステル-マレイミド樹脂、フェノール樹脂、ジアルキルフタレート樹脂及びウレタン樹脂等の各種の熱硬化性樹脂を挙げることができる。

又、本発明において、分散粒子を形成し硬化後ゴム状とかる熱硬化性シリコーン樹脂としては、ビニル基含有シロキサン及びシラン基含有シロキサンを白金系触媒を用いて硬化するシリコーン樹脂が適している。脱アルコール及び脱酢酸型等の縮合型シリコーン樹脂であつても、反応副生物が前記マトリックス用樹脂と反応せず、かつ成形前に縮合が完結するものであれば使用可能であり、この種の樹脂としては、例えば、シラノール基含有ジメチルポリシロキサン、アセトキシ基含有ジメチルポリシロキサン及びアルコキシ基含有ジメチルポリシロキサン等を挙げることができる。

本発明における熱硬化性シリコーン樹脂組成物（以下シリコーン樹脂成分という）と熱硬化性樹脂組成物（以下熱硬化性樹脂成分という）との配合割合は、実用上前者を約45容積%未

(6)

潤、後者を約55重量%以上とすることが適当である。前者の配合割合が45～50容量%となると海島型の特長を明瞭に発揮することができず、50容量%を越えると相が逆転してシリコン樹脂成分がマトリックスとなり、後者の熱硬化性樹脂成分を内部に分散した状態でゲル化して本発明の目的を達成することができない。

本発明における熱硬化性樹脂成分の種類によつては、適当な溶剤を使用することができるが、前記シリコン樹脂成分を溶解するベンゼン、トルエン及びキシレンのような溶剤の使用は望ましくなく、シリコン樹脂成分を溶解しないメチルエチルケトン及びアセトンのようなケトン類、アルコール類及び水等の使用が適している。

このような溶剤を使用する場合には、熱硬化性樹脂成分と溶剤の合計容量が前記配合割合すなわち熱硬化性樹脂成分約55重量%以上となるように配合することができ、したがつて、溶剤分だけ熱硬化性樹脂成分の配合量を減少させ

(7)

てシリコン樹脂成分の配合量を前記約45容量%より多くしても本発明の目的を達成することができる。

本発明においては、前記したように、熱硬化性樹脂成分と相溶しないシリコン樹脂成分を使用し、熱硬化性樹脂成分のゲル化を抑制した状態で攪拌下にシリコン樹脂成分を分散粒子状としてゲル化し、その後熱硬化性樹脂成分を硬化させることにより目的を達成する。したがつて、硬化剤として特に硬化促進剤は、シリコン樹脂成分のゲル化を行なつて粘度の急低下現象によるゲル化確率後に添加することが適当である。シリコン樹脂成分のゲル化速度に比べ熱硬化性樹脂成分のゲル化速度が十分に小さい場合には、硬化剤及び（又は）硬化促進剤を最初から添加してもよいが、実用的には、それらの添加を行なわずに熱硬化性樹脂成分の硬化を十分に抑制しておくことが望ましい。

又、本発明においては、ジメチルシロキサンとポリオキシアルキレングリコールとのブロッ

(8)

ク共重合体等の分散安定剤を使用することができ、これを添加することによりシリコン樹脂成分を微粒子の状態に保持しその硬化前の分散安定性が向上する。又、分散安定剤として、末端官能性のもを用いるマトリックスとシリコン樹脂成分の粒子との界面に結合が生じて、硬化物の機械的特性を向上させることができる。

更に又、本発明においては、耐クラック性すなわち耐熱衝撃性を向上させるために、各種の無機充填剤又はガラス繊維及びカーボン繊維等の補強剤を添加することができる。

なお又、本発明の実施に当つては、前記両樹脂成分を混合して加熱攪拌し、組成物の粘度が急激に低下してから適当な温度まで冷却した後、硬化促進剤を添加混合して注入、硬化を行なうことができる。又、充填剤及び離型剤等を併用して成形材料とする場合には、両樹脂成分を加熱攪拌してシリコン樹脂成分をゲル化した後、予め加熱溶解させた硬化剤を混合し直ちにこれを冷却して固形化、粉碎を行ない、次いで

(9)

充填剤及び硬化促進剤等を配合して加熱溶解後冷却粉碎を行なつて成形用粉末として成形を行なうこともできる。

次に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらによりおんら限定されるものではない。

実施例1

ノボラック型エポキシ樹脂（ダウケミカル社製、D E M 451、エポキシ当量176）100重量部、メチルナジック酸無水物80重量部及び付加型シリコン樹脂（信越化学社製、E B 106 L T V、硬化促進剤を含む）20重量部を100℃で加熱攪拌した。初めはクリーム状で攪拌が困難であつたが、約30分後に急激に粘度が減少した。加熱攪拌を2時間行なつた後、80℃に冷却し、エポキシ樹脂の硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール15重量部を添加混合した。

この組成物を用いて口字型ワッシャを型め込んで成形し、80℃で3時間、更に150℃で10

(10)

時間かけて硬化後、徐冷しながらクラック発生状態を測定した。その結果、45℃、40℃及び30℃でそれぞれ1個のクラックが発生した。この硬化物のガラス転移温度は158℃であつた。

比較例1

付加型シリコン樹脂を添加しない以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、これを用いて0型ワッシャを埋め込み、実施例1と同一条件下で耐クラック性及びガラス転移温度を測定した。その結果、80℃で2個、70℃で1個クラックが発生した。又、ガラス転移温度は155℃であつた。

以上の結果を比較すると、付加型シリコン樹脂を添加することにより、ガラス転移温度の点ではほぼ同等であるが、耐クラック性の点ではかなりの向上がみられることがわかる。

比較例2

実施例1と同じ組成を用い、初めからエポキシ樹脂用硬化促進剤を添加して80℃で加熱混

03

合を行ない、シリコン樹脂がゲル化する前に、この組成物を用いて0型ワッシャを組み込んだ型内で注型を試みた。その結果、クリーム状では殆んど流動性がなく注入は極めて困難であつた。又、ゲル化後、エポキシ樹脂とシリコン樹脂はほぼ二相に分離し所望の硬化物は得られなかつた。したがつて、硬化促進剤の添加は、シリコン樹脂成分のゲル化を行つた後とすることが必要であることがわかる。

実施例2

付加型シリコン樹脂の量を45重量部とした以外は実施例1と同様の組成及び操作により熱硬化性樹脂組成物の調製を行なつた。エポキシ樹脂の硬化促進剤を添加する前の粘度の測定は実施例1と同様にクリーム状から約30分後に急激な粘度低下を生じる現象が観察された。0型ワッシャを埋込んで硬化した硬化物のクラック発生は、40℃、30℃及び15℃でそれぞれ1個であつた。又、ガラス転移温度は152℃で殆んど低下していなかつた。

04

実施例3

付加型シリコン樹脂の量を77重量部(約54容積%)とした以外は実施例1と同様の組成及び操作により熱硬化性樹脂組成物の調製を行なつた。実施例1と全く同様に硬化し、耐クラック性及びガラス転移温度を測定した。その結果、クラック発生は15℃で2個、0℃で1個であつた。又、ガラス転移温度は153℃で殆んど低下していなかつた。

実施例4

付加型シリコン樹脂の量を100重量部(約43容積%)とした以外は実施例1と同様の組成及び操作により熱硬化性樹脂組成物の調製を行なつた。実施例1と全く同様に硬化し、耐クラック性及びガラス転移温度を測定した。その結果、クラック発生は10℃で1個、-5℃で2個であり、ガラス転移温度もほぼ実施例1と同等であつた。

実施例5

分散安定剤として、シリコン-ポリアルキ

03

レンオキサイドブロック共重合体(日本ユニカ製、L-5350)3重量部を添加した以外は実施例3と同様の組成及び操作により熱硬化性樹脂組成物の調製を行なつた。100℃で加熱混合時、シリコン樹脂がゲル化すると考えられる粘度の急低下現象が生じる前に攪拌機を止めると、分散安定剤を加えない場合と比べて、不均一になる速度がかなり遅く、分散性が向上したと考えられる現象が観察された。又、硬化後の外観は、分散安定剤なしの場合にはモールド品上部に肉眼で判別できるほどの粒子がわずかに観察されたが、本実施例の場合には粗大粒子は殆んど認められなかつた。又、クラック発生は0℃で1個、-10℃で2個であり、分散安定剤なしの場合に比べて多少向上していた。

実施例6

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(チバ社製、ECN1273、エポキシ当量225)200重量部、付加型シリコン樹脂(信越化学社製、KE106LTV)150重量部及び

04

分散安定剤としてシリコーン-ポリアルキレンオキサイドブロック共重合体(日本ユニカ社製、L-5340)10重量部を120℃で加熱攪拌した。実施例1と同様に初めはクリーム状であったが、約10分後に粘度が急激に減少する現象が認められた。次いで、この組成物に、予め120℃に加熱溶解しておいたフェノールノボラック樹脂(エポキシ樹脂の硬化剤)100重量部を混合し、直ちにバットに流し込んで冷却した。

次いで、この固形化した組成物を粗粉砕し、粉砕した組成物110重量部、溶融石英粉220重量部、2-ヘキサデシルイミダゾール(硬化促進剤)5重量部及びパラフィン系離型剤2重量部をドライブレンドし、80℃のロールで5分間混練し、冷却後粉砕して成形用粉末を得た。

この成形用粉末を用いて前記実施例において使用したものに類似した0字型ワッシャを組み込んでトランスファ成形機で150℃、5分の条件で成形し、その後150℃で15時間ボス

09

トキュアを行なった。このようにして得たモールド品3個を用いて、150℃、15時間→-70℃、15時間の条件でヒートサイクル試験を行なったところ、いずれも10サイクル後クラックの発生はなかった。

比較例3

シリコーン樹脂及び分散安定剤を用い方かつた以外は実施例6と同様の組成及び操作により、成形用粉末を調製し、成形を行なった。このようにして得たモールド品につき、実施例6と同様の耐クラック性試験を行ない、150℃、15時間→10℃、15時間を2回、150℃、15時間→0℃、15時間を2回というようにして順次低温側の温度を下げ150℃、15時間→-50℃、15時間を2回までのヒートサイクル条件でヒートサイクルを実施したところ、3個中の1個は0℃で、あとの2個は-20℃でクラックが発生した。

実施例7

フェノールノボラック型エポキシ樹脂(ダウ

09

ケミカル社製、DEM431、エポキシ当量176)100重量部、変性液状MDI(バイエル社製、デスモジュールD)220重量部、付加型液状シリコーン樹脂(信越化学社製、KE106LTV)100重量部及びシリコーン-ポリアルキレンオキサイドブロック共重合体(日本ユニカ社製、L-5350)7重量部を120℃で加熱攪拌した。実施例1と同様に、クリーム状になつたが約10分後に粘度が急激に減少する現象が認められた。次いで、80℃に温度を下げ1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2重量部を添加し、減圧下で溶解した。

この組成物を用いて、0字型ワッシャ埋込み成形品3個を作製した。硬化条件は、100℃で5時間、150℃で5時間、次いで180℃で15時間とした。硬化後徐冷しながらクラック発生の温度を測定した結果、25℃、20℃及び10℃で各々にクラックが発生した。又、ガラス転移温度を測定した結果、220℃まで

09

転移点は観察されなかった。

実施例8

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(チバ社製、ROM1273)200重量部をメチルエチルケトン200重量部に溶解し、更に、付加型液状シリコーン樹脂(信越化学社製、KE106LTV)300重量部を添加し、減圧下約1時間加熱攪拌した。この際、無溶剤の場合に比べると著しいとは言えないがやはり粘度低下の現象が認められた。その後、蒸発器で減圧下50~150℃でメチルエチルケトンを蒸発させて無溶剤の樹脂を得た。

次いで、予め120℃に加熱溶解しておいたフェノールノボラック樹脂100重量部を混合し、直ちにバットに流し込み、冷却、固形化した。

次いで、この組成物を粗粉砕した後、粉砕した組成物110重量部、溶融石英粉220重量部、2-ヘキサデシルイミダゾール3重量部及びパラフィン系離型剤2重量部をドライブレ

09

ドし、80℃のロールで5分間混練し、冷却後粉砕して成形用粉末を得た。

この成形用粉末を用いて、実施例4と同様に操作して0字型ワッシャを型め込んだモールド品を作製し、150℃、1.5時間 \longleftrightarrow 70℃、1.5時間の条件でヒートサイクル試験を行なったところ、10サイクル後クラックの発生はなかった。

このように、溶剤を用いた系でシリコン樹脂をゲル化することにより、シリコン樹脂の量を45容積%以上にすることができる。

以上説明したように、本発明によれば、硬化前の作業性を改善しかつ硬化中に起る粒子の粗大化及び不均一分散を防止し、硬化後の耐熱衝撃性又は耐クラック性を著しく改善した熱硬化性樹脂組成物の硬化方法を提供することができる。

特許出願人 株式会社日立製作所

代理人 中 本 宏

09